

Title	Synthesis and Development of Helical Functional Polymers using Advanced Chiral Liquid Crystal Fields(Abstract_要旨)
Author(s)	Park, Jinwoo
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	2015-03-23
URL	http://dx.doi.org/10.14989/doctor.k19012
Right	学位規則第9条第2項により要約公開; 許諾条件により要約は2016/03/23に公開; 許諾条件により要旨は2015/06/23に公開
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	none

京都大学	博士（工学）	氏名	朴 珍晔（パク ジンウー）
論文題目	Synthesis and Development of Helical Functional Polymers using Advanced Chiral Liquid Crystal Fields （高度キラル液晶場を用いたヘリカル機能性ポリマーの合成と展開）		
<p>（論文内容の要旨）</p> <p>近年、共役系高分子の一次構造から高次構造へと至る超階層構造の精密制御により、従前と異なる新規的な機能性を創出する試みが盛んに行われている。中でも、キラルネマチック液晶（N*-LC）を溶媒とする不斉液晶反応場におけるポリアセチレンの合成において、一次構造であるポリエーレン鎖から高次構造であるポリマー主鎖の集積体にまで、階層的にらせん構造が誘起されることが知られている。本研究はネマチック液晶およびスメクチック液晶に少量のキラルドーパントを添加することにより、キラルネマチック液晶とキラルスメクチック液晶を構築する。これらを界面重合や光重合の不斉重合溶媒として、非共役系高分子の不斉合成に応用することで、キラル液晶反応場の適用範囲を広げることを目的とした。本論文は、序論、本編（第1章～第6章）および結論からなる。</p> <p>序章では、共役系高分子への種々の置換基の導入により発現される多様な機能性、反応場として用いるキラルネマチック液晶相とキラルスメクチック液晶相の発現および不斉液晶反応場における共役系高分子の合成への応用について概説している。例として、共役系高分子の側鎖に液晶基や長鎖アルキル基を導入し液晶性を付与することで、電気的または光学的異方性を有する液晶性共役系高分子が得られる。また、共役系高分子にキラル置換基を導入することで主鎖にらせん構造を誘起することができる。一方、N*-LCは、液晶分子がキラリティを有する場合や、ネマチック相にキラル化合物をドーパントとして添加した場合に発現することが知られている。特に、軸不斉ビナフチル誘導体をキラルドーパントとして用いると、わずかな量であっても非常に強いキラリティを誘起することが可能であり、比較的秩序性の低いネマチック液晶のみならず、秩序性の高いスメクチック液晶にも適用可能である。キラルドーパントを用いて誘起したキラルネマチック液晶を不斉液晶反応場として共役系ポリマーを合成することで、液晶反応場の配向に沿ってポリマーが成長し、らせん構造を有する共役系ポリマーが合成できる。この液晶反応場を用いてらせん構造を付与した例として、アセチレンと不斉液晶場との気液界面でのヘリカルポリアセチレンの合成、電解重合によるポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン) [PEDOT] や化学重合によるポリビチエレンフェニレン (PBTP) の合成が報告されている。</p> <p>第1章では、ビナフチル基の n,n' ($n = 3, 4, 6$) 位に、フェニルシクロヘキシル (PCH) 基を有する軸不斉ビナフチル誘導体を合成し、ネマチック液晶およびスメクチック液晶へのキラル転写を試みた。その結果、3,3'位と6,6'位に PCH 基を有するドーパントである D-3,3'あるいは D-6,6'をネマチック液晶およびスメクチック液晶に加えると、それぞれキラルネマチック液晶相およびキラルスメクチック液晶相が誘起することを確認した。また、最も強いらせん誘起力をもつ D-6,6'は、キラル化合物としてネマチック液晶およびスメクチック液晶へのキラル転写に最適なドーパントであることを明らかにした。</p> <p>第2章では、汎用性高分子の中でも主に液 / 液界面で重合されることが知られている脂肪族ポリアミド (Nylon) および芳香族ポリフタルアミド (polyphthalamide) を対象として、液晶 / 液体界面を利用した新しいキラル界面縮合重合法を開発した。液晶層に N*-LCを用いることで、生成するナイロンおよびポリフタルアミドに N*-LC に由来するらせん形態を付与することが可能となった。さらに、巻き方向やらせんピッチの異なる N*-LC を用いることで、ヘリカルポリアミドのらせんの方向や、ねじれの強さを制御することができた。</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	朴 珍旻（パク ジンウー）
<p>第 3 章では、液晶とモノマーとの相溶性を考慮し、PCH 基を有するメタクリレートモノマー (M1) を合成した。また、ポリマーに円偏光特性を付与するため、強い発光特性のフルオレン部位を有するメタクリレートモノマー (M2) を合成した。モノマー M1 および M2、架橋剤、N*-LC を混合し、紫外光を照射してキラル液晶反応場で光架橋重合を行った。その結果、N*-LC のらせん構造が転写されたヘリカルネットワークポリマーが得られた。このヘリカルネットワークポリマーは熱的にも安定な円偏光二色性 (CD) および青色の円偏光発光性 (CPL) を示した。</p> <p>第 4 章では、ヘリカルネットワークポリマーのモノマーであるメタクリレートのメチル基の寄与を検証するため、メチル基のないアクリレートモノマーを用いて光架橋重合を行った。得られたヘリカルネットワークポリマーは、不斉反応場の N*-LC と同様の指紋状模様様のモルフォロジーを有していた。次に、このヘリカルネットワークポリマーフィルムをキラルテンプレートとして用いることで、ネマチック液晶 (N-LC) にキラリティを誘起することができた。これまでに、3 種類の N-LC に対してキラリティを誘起できることを確認しており、新規の汎用性キラルテンプレートとしての応用が期待される。</p> <p>第 5 章では、母液晶となるスメクチック液晶 (PhB) との相溶性を向上させるため、母液晶と類似の構造をもつ新規のアクリレートモノマーを分子設計し合成した。さらに、フルオレン部位を有するメタクリレートモノマーおよびアクリレートモノマーを合成した。スメクチック A (S_A) 相およびキラルスメクチック C (S_C*) 相を示す液晶温度において、モノマー混合物の光架橋重合を行った。その結果、S_A 相と S_C* 相のそれぞれの特異的な模様形態を有するネットワークポリマーを合成した。S_C* 相で合成したネットワークポリマーは、円偏光スペクトルに明確なコットン効果を示した。さらに、S_C* 相で合成したポリマーフィルムをキラルテンプレートとして用いることで、3 種類の液晶 に対し、S_C* 相を誘起することができた。</p> <p>第 6 章では、デシル基や液晶基である PCH 基をマルチウォールナノチューブ(MWNT) に導入することで 2 種類の MWNT を合成した。これらをエタノールまたはネマチック液晶中で分散させ、分散安定性や相溶性を検証した。エタノール中で分散させた MWNT はともに 3 週間にわたり分散安定性を示した。一方、ネマチック液晶中では、PCH 基を導入した MWNT-LC のみ分散安定性を確認できた。また、この MWNT-LC に磁場を印加することにより、巨視的配向した MWNT-LC を得た。</p> <p>本研究では、キラルネマチック液晶やキラルスメクチック液晶を不斉液晶反応場として用い、らせん形態を有する非共役系高分子を合成した。中でも、ヘリカルネットワークポリマーは、汎用なキラルテンプレートとして用いることができることを明らかにした。本研究の結果は、不斉液晶反応場を利用した高機能・多機能型非共役系高分子の開発に寄与するものと期待される。さらに、ヘリカルネットワークポリマーをキラルテンプレートとして用いることで、新規のらせん状有機材料の合成と開発に寄与するものと期待される。</p> <p>終章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、ネマチック液晶やスメクチック液晶に軸不斉キラルドーパントを添加することでキラルネマチック液晶 (N^*-LC) やキラルスメクチック液晶 (S_C^*) を調製し、これらを界面重合や光架橋重合の不斉溶媒として汎用性高分子の合成に応用したものであり、得られた主な成果は次の通りである。

1. ビナフチル基の n,n' ($n = 3, 4, 6$) 位にフェニルシクロヘキシル (PCH) 基を有する軸不斉ビナフチル誘導体を合成し、ネマチック液晶およびスメクチック液晶へのキラル転写を試みた。その結果、6,6'位に PCH 基を有するドーパントは、ネマチック液晶およびスメクチック液晶へのキラル転写に最適のキラル化合物であることを明らかにした。
2. N^*-LC / 液体界面を利用した新しいキラル界面縮合重合法を開発し、重合生成物であるナイロンおよびポリフタルアミドに N^*-LC に由来するスパイラル形態を付与することを可能とした。さらに、巻き方向やらせんピッチの異なる N^*-LC を用いることで、ナイロンおよびポリフタルアミドのらせんの巻き方向やねじれの強さを制御した。
3. 液晶基を有するアクリル系モノマーと、強い発光特性のフルオレン部位をもつアクリル系モノマーを合成した。モノマーと架橋剤を N^*-LC に加えたキラル液晶反応場で光架橋重合を行い、ヘリカルネットワークポリマーを合成した。このポリマーは円偏光二色性 (CD) や青色の円偏光発光性 (CPL) を発現した。
4. ヘリカルネットワークポリマーは、不斉反応場の N^*-LC と同様の指紋状模様のモルフォロジーを有していた。このポリマーフィルムをキラルテンプレートとして用いることで、ネマチック液晶 ($N-LC$) にキラリティを誘起した。同テンプレートにより、3 種類の液晶に対してキラリティが誘起できることを明らかにした。
5. スメクチック A (S_A) 相およびキラルスメクチック C (S_C^*) 相を示す温度において、モノマー混合物の光架橋重合を行った。その結果、 S_C^* 相で合成したネットワークポリマーは CD スペクトルに明確なコットン効果を示した。これにより、重合温度によりネットワークポリマーのキラリティの有無を制御できることを示した。特に、 S_C^* 相で合成したポリマーフィルムをキラルテンプレートとして用いることで、3 種類の液晶に対し、 S_C^* 相を誘起することができた。

以上、本論文は、不斉液晶反応場での界面重合や光重合により、汎用性高分子であるポリアミドおよびネットワークポリマーのモルフォロジーおよび光学性質を制御したのみならず、新規ヘリカルネットワークポリマーをキラルテンプレートとして用いることで、液晶へのキラリティ誘起を実現しており、これらの成果は学術上、寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。

また、平成 27 年 2 月 21 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行い、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。